



優先権主張の期限 昭和47年10月12日 米 国出願/特許出願  
出願の期限 昭和47年10月12日 米 国出願/特許出願

# ①9 日本国特許庁 公開特許公報

特 許 願 ( ) 特許法第38条ただし書の規定による特許出願

特許庁長官 殿

昭和47年4月10日

1. 発明の名称

イメージング用感光剤組成物

特許請求の範囲に記載された発明の数 /3

優先権主張書付

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェストチェスター郡  
ルバーガー 100

氏 名 アラン クラメル ナヤタルジ (ほか1名)

3. 特許出願人

住所 (居所) アメリカ合衆国 コネチカット州 スタムフォード  
(管地なし)

氏 名 (名称) ゼロックス コーポレーション

代表者 ニーヴン オー

国 籍 アメリカ合衆国

4. 代理人 住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (代) 211-0741

氏 名 (1468) 井理士 中 松 潤 之 助

(ほか3名)

①特開昭 48-47345

④3公開日 昭48.(1973) 7. 5

②特願昭 47-36405

②2出願日 昭47.(1972) 4. 11

審査請求 未請求 (全14頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6543 46

103 K11Z

6670 46

116 D6

## 明 細 書

1. 発明の名称 イメージング用感光剤組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 微粉砕された感電性トナー物質と、(b) 上記のトナーの重量基準で少割合の、上記トナー物質よりも小さい硬さを有し、上記のトナー物質よりも大きい摩擦減少特性を有し、かつ上記物質の混合物からせん断力によつて適用するとき表面上に薄い付着性膜析出物を形成する傾向が上記トナー物質よりも大きいところの微粉砕された固体の摩擦減少物質と、(c) 上記トナー物質の重量基準で少割合の、上記の摩擦減少物質およびトナー物質よりも大きい硬さを有する微粉砕された非汚染性の研摩物質とを含む粒子からなることを特徴とするエレクトロスタトグラフィー現像剤。
- (2) 上記現像剤が、上記トナー物質の重量基準で約0.01〜約10重量%の上記摩擦減少物質と、上記トナー物質の重量基準で約0.01〜約10重量%の上記研摩物質とを含む上記(1)の

現像剤。

- (3) 上記現像剤が、上記トナー物質の重量基準で約0.1〜約2重量%の上記摩擦減少物質と、上記トナー物質の重量基準で約0.1〜約2重量%の上記研摩物質とを含む上記(1)の現像剤。
- (4) 研摩物質が約1〜約500ミリミクロンの間の平均粒度をもつ上記(1)の現像剤。
- (5) 上記研摩物質が約10〜約100ミリミクロンの間の平均粒度をもつ上記(1)の現像剤。
- (6) トナー物質が約30ミクロン以下の平均粒度をもつ上記(1)の現像剤。
- (7) トナー物質1重量部当たり担体粒子10〜100重量部を含み、上記担体粒子が上記微粉砕されたトナー物質よりも著しく大きい上記(1)の現像剤。
- (8) (a) 像形成表面上に静電潜像を形成し、(b) エレクトロスタトグラフィー現像混合物を上記潜像の影響範囲内にもたらすことによつて上記潜像を現像し、但し上記の現像混合物が(1)微粉砕された感電性トナー物質と、(2)上記トナーの重量

基準で少割合の、上記トナー物質よりも小さい硬さを有し、上記トナー物質よりも大きい摩擦減少特性を有し、かつ上記物質の混合物からせん断力によつて適用するとき表面上に薄い付着性膜析出物を形成する傾向が上記トナー物質よりも大きいところの微粉碎された固体の摩擦減少物質と、(3)上記トナー物質の重量基準で少割合の、上記摩擦減少物質およびトナー物質よりも大きい硬さを有する微粉碎された非汚染性の研磨物質とを含む粒子から成っており、(c)上記現像混合物のトナー物質、摩擦減少物質および研磨物質を上記像形成表面の少なくとも1部分を横切つてぬぐり力によつて、上記像形成表面から少なくとも残存の現像された像の少なくとも1部分を除去し、(d)少なくとも更に1回上記工程順序をくり返すことを特徴とする像形成法。

(9) 上記の力と上記研磨物質の研磨特性の組合せが、摩擦減少物質の蓄積を完全に除去することなく、ミクロン以下の範囲で上記像形成表面に摩擦減少物質の蓄積を維持するのに十分である

上記(8)の方法。

- 00 上記粒子が、上記の微粉碎されたトナー物質よりも著しく大きい担体粒子を含む上記(8)の像形成法。
- 01 上記の力を清浄翼によつて適用する上記(8)の像形成法。
- 02 上記力を清浄ウェブにより適用する上記(8)の像形成法。
- 03 上記力を清浄ブラシにより適用する上記(8)の像形成法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は像形成系、特に改良されたエレクトロスタトグラフィー現像剤、その製法及び使用に関する。

静電的手段によつて光伝導性物質の表面に像を形成し現像することはよく知られている。C. F. カールソン (Carlson) の米国特許第 2, 297, 691 号に記載のような基本的電子写真法は、光伝導性絶縁性層上に均一の静電荷を与え、この層を光及び影像に露出し、光に当つた層区域上の電荷を消散させ、当該技術で「トナー」と呼ばれる微粉碎された感電性物質を上記静電潜像上に析出させることによつて現像する。トナーはふつり、電荷を保持している層区域に吸引され、そこで静電潜像に相当するトナー像を形成する。ついで、このトナー像を紙のような支持表面に転写できるこの転写した像を、例えば熱によつて支持表面に永久的に定着できる。光伝導性層を均一に荷電しついでこの層を光及び影像に露出して潜像を形成する代りに、上記層を直接像形態で荷電すること

によつて、潜像を形成できる。粉末像転写工程を望まないときは、粉末像を光伝導性層に定着できる。上記熱定着工程の代りに、溶剤処理又は上塗り処理のような他の適当な定着法を使える。

現像しようとする静電潜像に感電性粒子を適用するのに、幾つかの方法が知られている。E. N. ウィズ (Wise) の米国特許第 2, 618, 552 号に記載のような1現像法は「カスケード」現像法として知られている。この方法では、静電的に被覆された微粉碎トナー粒子を有する比較的大きな担体粒子から成る現像剤物質を、静電像保持表面に運び、上記表面を横切つて転がし又はカスケードさせる。トナー粒子が望む極性に摩擦電気的に荷電するように、担体粒子の組成を選ぶ。この混合物が潜像保持表面を横切つてカスケードし又は転がるとき、トナー粒子は潜像の荷電部分に静電的に析出され、ポジ現像法を行ない、像の非荷電部分又はバックグラウンド部分には析出しない。明らかに、トナーと放電したバックグラウンド間よりも、トナーと担体間の静電引力は大きいため、

バックグラウンド領域に偶然析出したトナー粒子の大部分は、転がる担体によつて除去される。ついで、担体と過剰のトナーとを再循環する。この技術は線複写像の現像に極度に適している。

静電像の別の現像法は、例えば米国特許第2,874,063号に記載のような「磁気ブラシ」法である。この方法では、トナー粒子と磁氣的にひきつけられる担体粒子とを含む現像剤物質を、磁石によつて運ぶ。磁石の磁場が、磁氣的にひきつけられる担体粒子をブラシ状の形態に整列させる。この「磁気ブラシ」は静電像保持表面とかがみ合い、トナー粒子は静電引力によつてブラシから潜像にひかれる。

静電潜像の尚別の現像法は、例えばC. F. カールソンの米国特許第2,221,776号に記載のような「粉末雲」法である。この方法では、ガス状流体の荷電されたトナー粒子からなる現像剤物質を、静電潜像保持表面付近に送る。トナー粒子は上記ガスから潜像に、静電引力によつて引かれる。この方法は連続トーン現像に特に有用で

ある。

R. W. グンドラッハ (Gundlach) の米国特許第3,166,432号に記載のような「タッチダウン」(touch down) 現像法のような他の現像法も、適当な場合には使用できる。

一般に、商業的エレクトロスタトグラフィー現像系は自動機械を利用する。自動エレクトロスタトグラフィー像形成機は、最小の保守で操作すべきであるから、この機械で使う現像剤は何千サイクルも再循環可能であるべきである。自動ゼログラフィー装置では、電子写真板を使うのがふつうであり、この板を荷電し、露出し、ついで現像剤混合物と接触させて現像する。ある種の自動機械では、電子写真板上に形成されたトナー像を受容表面に転写し、ついで再使用のため電子写真板を清浄する。転写はコロナ発生装置により行なわれ、上記装置は静電荷を与えて、粉末を電子写真板から記録表面にひきつける。像転写を行なうのに要求される電荷の極性は、複写に対する原画の可視形及び現像に使われる現像剤の感電特性に依存す

る。例えば、ポジ原画からポジ複写をつくらうとする場合は、負荷電トナー像を記録表面に転写するために、正コロナを使うのがふつうである。ネガ原画からポジ複写を望む場合は、正荷電したトナーを使うのがふつうであり、このトナーは板上の荷電区域によつて放電区域に反撥され、ポジ像を形成し、この像は負極性コロナにより転写できる。どちらの場合も、転写後、残存粉末像がふつう像上に残る。板を次のサイクルで再使用できるから、残存像を除去して、次のコピー上に「幽霊像」が形成されるのを防ぎ、またトナー膜が光受容体表面に形成されるのを防ぐ必要がある。上記のポジ対ポジ複写では、特に像区域において、支持表面に対し粉末の完全な転写を妨害するところの十分にはわかっていない現象によつて、残存粉末が板表面にしつかり保持されている。最終のコピーの像黒化度が減少し、かつ残存トナーを光受容体表面から除去するのに高度に摩耗性の光受容体清浄技術を必要とするから、トナー粒子の不完全な転写は望ましくない。現像剤及び電子写真板

表面の再使用できる寿命中いつでも、機械によつて複写される各コピーに対し、上記の像形成工程がふつうは反覆される。

「ブラシ」及び「ウェブ」清浄装置のような種々のエレクトロスタトグラフィー板清浄装置が、従来の技術で知られている。代表的ブラシ清浄装置は、L. E. ウォークアップ (Walkup) らの米国特許第2,832,977号に記載されている。このブラシ型清浄装置は、ふつう1つ又はそれ以上の回転ブラシからなり、このブラシが残存粉末を板から空気流中に除去し、この空気流は濾過系を通り排出される。代表的ウェブ清浄装置は、W. E. グラフ (Graff)、J. r. らの米国特許第3,186,838号に記載されている。グラフ、J. r. らが明らかにしているように、繊維状物質のウェブを板表面土を通すことによつて、板上に残存粉末の除去が行なわれる。光受容体表面から残存トナー粒子の他の除去系は、たわみ性清浄翼からなり、表面がこの翼を越えて動くとき、翼が光受容体表面から残存トナーをぬぐい又はこすりと

る。

不幸にも、上記の清浄系は、すべての型の再使用可能な光受容体から、あらゆる型のトナー粒子を有効には除去しない。これは清浄系の欠点ではなくて特定の光受容体と組合せて使われる特定のトナーの欠点である。特定のトナーが特定の光受容体上に付着性残存膜を形成する傾向がないときは、上記清浄系はすべての残存トナーを有効に除去する。しかし、多くの商業的トナーは、再使用可能な光受容体上に残存膜を形成する傾向がある。上記膜の形成は、未現像の及び現像した像の品位に悪影響を与えるから望ましくない。現像剤と像形成表面間の接触がふつうのエレクトロスタトグラフィー系よりもはるかに多い回数で一層高速で起る高速複写機では、この特定のトナーのトナー膜の問題はきびしい。終局には、トナーの蓄積が非常に多くなるので、有効な複写が害される。その結果、この型の膜の除去のため、溶剤除去のような一層有力な手段を必要とする。光受容体の表面を清浄するために、装置をししばしとめること

本発明のなお別の目的は、増加した寿命をもつ、すなわち現像剤単位重量当り一層印刷できる現像剤組成物を提供することにある。

本発明のなお別の目的は、比較的高い光学密度のコピーを生じる現像剤組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、再使用可能なエレクトロスタトグラフィー像形成表面に現像剤成分の望ましくない蓄積を防ぐ方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、再使用可能なエレクトロスタトグラフィー像形成表面を一層効果的に清浄する現像剤を使用するエレクトロスタトグラフィー像形成法を提供することにある。

本発明の別の目的は、エレクトロスタトグラフィー表面から転写表面に容易に転写できる現像剤混合物を使うエレクトロスタトグラフィー像形成法を提供することにある。

本発明の別の目的は、解像力の損失なしに像及びコピーを生じる改良された現像剤組成物と現像法を提供することにある。

本発明の別の目的は、融解効率の損失なしに、

特開 昭48-47345/41

は明らかに望ましくない。機械がすぐに使用できなくなり、この型の反覆技術は光受容体表面をすり減らすからである。

そこで、光受容体表面上にトナー膜の蓄積を除去するための技術が絶えず求められている。上記の問題が有効に克服されれば、エレクトロスタトグラフィー系、特に上記系の像形成、現像、清浄の点は著しく進歩するであろう。

本発明の目的はトナー膜の蓄積を有効に排除する現像剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は通紙面区域の印刷黒化度を改良する現像剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、コピーのバックグラウンド黒化度を減らす現像剤組成物を提供することにある。

本発明のなお別の目的は、増加したかつ安定した摩擦電気特性を有する現像剤組成物を提供することにある。

本発明のなお別の目的は、再使用可能な光受容体上にトナー膜の形成を長時間にわたり有効に防止し又は制御する現像剤組成物を提供することにある。

改良された現像剤組成物と現像法を提供することにある。

本発明のなお別の目的は、トナーのくつつきの傾向の一層少ない改良された現像剤組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、像形成表面清浄メンバーの寿命を増す改良された現像剤組成物を提供することにある。

(1) 微粉砕された感電性トナー物質と、(2) 上記のトナーの重量基準で少割合の、上記トナー物質よりも小さい硬さを有し上記トナー物質よりも大きい摩擦減少特性をもつ微粉砕された固体の摩擦減少物質と、(3) 上記のトナーの重量基準で少割合の上記の摩擦減少物質及びトナー物質よりも大きい硬さをもつ微粉砕された研磨物質とを含む粒子からなるエレクトロスタトグラフィー現像剤を提供することによつて、上記の目的及び他の目的が達成される。但し上記摩擦減少物質は、上記物質の混合物からせん断力によつて適用するとき、表面に薄い付着性膜析出物を形成する傾向が上記トナ

一物質よりも大きい。

そこで、本発明の現像剤組成物は、トナー物質と、摩擦減少物質と微粉碎された研磨型物質とからなる二重の添加剤との3成分からなる。

像形成表面上に静電潜像を形成し、(1)微粉碎された感電性トナー物質と、(2)上記トナーの重量基準で少割合の、上記トナー物質よりも小さい硬さをもち上記トナー物質よりも大きい摩擦減少特性をもつ微粉碎された固体の摩擦減少物質と(但し上記摩擦減少物質は、上記物質の混合物からせん断力で適用するとき、表面上に薄い付着性の膜析出物を形成する傾向が上記トナー物質よりも大きい)、(3)上記トナー物質の重量基準で少割合の、上記摩擦減少物質及びトナー物質よりも大きい硬さをもつ微粉碎された非汚染性の研磨性物質とを含む粒子からなるエレクトロスタトグラフィー現像混合物と上記像形成表面とを接触させることによつて現像した像を形成し、上記像形成表面の少なくとも1部分を横切つて現像剤混合物をめぐり力によつて、上記像形成表面から少なくとも残存

の現像された像の少なくとも1部分を除去し、少なくとも更に1回上記工程の順序を反覆することからなるサイクルの像形成法及び現像法によつて本発明の他の目的が達成される。

本発明のトナー物質は、どんな感電性トナー物質でもよく、好ましくは顔料又は染料を含めたものである。代表的トナー物質は、ポリステレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、メタクリレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、及びこれらの共重合体、ポリブレンド、及び混合物を含む。少なくとも約110°Fではじまる融点または融点範囲をもつビニル樹脂が、本発明のトナーに使うのに特に適している。このビニル樹脂は、単重合体または2種またはそれ以上のビニル単量体の共重合体であることができる。ビニル重合体形成に使用できる代表的単量体単位は、ステレン、ビニルナフタリン、モノオレフィン例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなど；ビニルエステル例えば酢酸

ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ラク酸ビニルなど；α-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ノ-オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど；ビニルエーテル例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニルケトン例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなど及びこれらの混合物を含む。トナーとして使うのに適した物質は、みづつ約3,000~約500,000の間の平均分子量をもつ。

適当な顔料または染料はどれも、トナー粒子用の着色剤として使用できる。トナー着色剤は熟知されており、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリン・ブルー、カルコ・オイル・ブルー、クロム・エロー、ウルトラマリン・ブルー、デュボン・オイル・レッド、キノリン・エロー、

メチレン・ブルークロリド、フタロシアニン・ブルー、マラカイト・グリーンシュウ酸塩、ランブラック、ローズ・ベンガルおよびこれらの混合物を含む。記録メンバー上に明らかに見える像を形成するように、高度にトナーを着色させるのに十分な量で、トナー中に上記顔料または染料を存在させる必要がある。そこで、例えば、タイプした書類の通常のゼログラフィーコピーを望むときはトナーはカーボンブラックのような黒色顔料、またはナショナル・アニリン・プロダクツ、インコポレーテッドから入手できるアマブラスト・ブラック染料のような黒色染料を含むことができる。好ましくは、着色したトナーの全重量基準で、約1~約30%の量で顔料を使う。使用トナー着色剤が染料の場合は実質上一層少量の着色剤を使用できる。

本発明のトナー物質を、上記現像法で使う場合には、トナーは約30ミクロン以下の平均粒度をもつべきである。

本発明の固体の潤滑性のまたは摩擦減少性の添

加剤は、エレクトロスタトグラフィー系の反復サイクル中に、再使用可能な光受容体の像形成表面上に薄い付着性膜析出物を形成できる物質である。この物質は、像形成表面上に完全に連続した膜を形成するものである必要はない。しかし、多くのものは連続膜を形成する。他の摩擦減少物質は、上記表面の谷をうずめる傾向があり、細かい突端が摩擦減少物質の単一層のみで被覆される。上記物質は、使うトナー物質よりも一層容易に像形成表面上に析出できる特性をもつ必要がある。この摩擦減少物質の硬さは、疑いもなく、この添加剤が像形成表面上に析出物または膜を形成する能力に関係している。そこで、摩擦減少物質は、選んだトナー物質よりも軟かくなければならない。選んだ摩擦減少物質が、選んだトナー物質よりも軟かいか軟かくないかを決定するのに、適当な標準硬さ試験を使用できる。例えば、ASTM D-1706の方法により、シヨブ・ジュロメーターA、B、C、又はD硬さスケールを使つて、ある物質が下記の他の特性をもつならば、選んだトナーよ

りも小さい硬さをもつものは効果がある。この摩擦減少添加剤の融点は、主に周囲の操作条件により限定されるが、明らかに常温よりも少なくとも幾分高い必要がある。

摩擦減少物質は、選んだトナー物質よりも大きい摩擦減少特性をもつ必要もある。動的方法を使つて、意図しているトナー物質に対する、意図している摩擦減少物質の相対摩擦減少特性を決めることができる。一般に、試験は摩擦減少物質とトナー物質を相対運動で2つのつがいの表面間に置くと、トナー物質に対する摩擦減少物質によつて生じる摩擦減少度を単に比較する。つがいの表面の物質は平らであるべきであり、各々は摩擦減少物質およびトナー物質よりも大きい動摩擦係数をもつ必要がある。

適当なことがわかつた1方法は次の通りである。この方法の目的は、試験しようとする物質でパフミがきしてある像形成表面を、ゴム状物質の翼を横切らせ、ついでパフミがきした物質の相対摩擦係数を決定することである。

像形成表面を支持するための基部と共に、翼ホルダーとそり機構を使う。この翼は長さ $1\frac{1}{2}$ インチ、厚さ $\frac{1}{16}$ インチ、巾 $\frac{1}{2}$ インチの商業上入手できるポリウレタンゴム状物質のストリップである像形成表面と接触するストリップ端を、水平に対し60度の角度で切断または面をとる。面をとつた区域を、翼の横切る方向に向けないで翼を保持する。のみで削るよりもふく姿勢で、翼を像形成表面に対し22度の角度に保持する。像形成表面は $12 \times 14$ インチの大きさのセレン被覆アルミニウム板である。摩擦係数の測定は、翼ホルダーそりにつけたインストロン・モデルTM(インストロン・コボレーション、カントン、マサチューセツ)で行なり。そりだけを引くのに必要な力を測定し、そりを引つばり像形成表面を横切り翼を動かすのに必要な力から、上記の力を差引く。こうすると、翼のみを引つばるのに必要な運動摩擦力が得られる。像形成表面に沿うて動く翼の垂直力は、力ゲージ(force gauge)で測定される。この値で上記運動力を割ると、動摩擦係数が得られる。

多くのセレン板および試験しようとする物質の摩擦係数値を決める。平均10%以上偏差する値をもつ板は捨てる。試験しようとする各物質に対し、異なる板と翼を使つて、各板を試験しようとする物質で均一方式でパフミがきする。板に上記物質の適用中、物質は等重量伊う。

この方式で、当業者は意図するトナー物質に対する選んだ物質の摩擦減少特性を決定できる。この方式で試験した物質の特別の例を次に示す。

摩擦減少物質は、像形成表面上の潜像を妨害しないよう十分高い抵抗率をもつ必要がある。

上記で明確にした特性を有する代表的摩擦減少物質は、好ましくは8~35個の炭素原子を有する飽和または不飽和の、置換または無置換の脂肪酸または上記脂肪酸の金属塩； 上記酸に相当する脂肪族アルコール； 上記酸の1価および多価アルコールエステルおよび相当するアミド； ポリエチレングリコールおよびメトキシポリエチレングリコール； テレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、2,5-ジクロ

ルテレフタル酸、p-フェニレンジアグリル酸、アニス酸、テレフタルアルデヒド、テレフタル酸金属塩例えばテレフタル酸ナトリウム； コレステロール； デクロランすなわちパークロルベントシクロデカン； 約4000以下の分子量をもつポリカプロラクトン； 低分子量フルオルカーボン化合物例えばテトラフルオルエチレンのワックス状短鎖テロマー、低分子量汚染性ポリテトラフルオルエチレン粉末などを含む。上記の脂肪酸の金属塩はリチウム、ナトリウム、カリウム、銅、ルビジウム、銀、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、カドミウム、バリウム、水銀、アルミニウム、クロム、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルの塩およびその混合物を含むが、これらには制限されない。脂肪酸のアモンニウム塩および置換アモンニウム塩も意図されている。意図している特別の脂肪酸は、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチ

ン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、およびその混合物を含む。相当する固体脂肪アルコールエステル、アミド、その誘導体および混合物も意図されている。

意図されている脂肪酸の特別の1価および多価アルコールエステルは、意図する使用条件下で固体である脂肪酸エステルを形成するC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコールから誘導される。例えば、C<sub>8</sub>~C<sub>35</sub>脂肪酸で少なくとも部分エステル化されたメチル、エチル、プロピルアルコールなどまたは2~10の炭素原子のアルキレンジオールおよびトリオールが意図されている。意図されているエステルの例はステアリン酸メチル、エチレングリコールモノステアレート、グリセリルトリ(1,2-オキシステアレート)、1,2,4-ブタントリオールトリステアレートなどを含む。

ポリエチレングリコールおよびメトキシポリエチレングリコールは、カルボワックスとして商業上知られている縮合物である。意図しているカル

ボワックスは約6000までの分子量を有する固体ワックス状物質である。

添加剤として摩擦減少物質を含む現像剤組成物を一般の複写目的に使うときは、添加剤を含まないトナーの蓄積と幾分同一方式で、像形成表面にこの添加剤の過度の蓄積が認められる。みつうのエレクトロスタトグラフィー系の場合よりも一層多い回数で一層高速で、現像剤と像形成表面との間に接触が起る高速複写機では、上記の蓄積は特に激しい。この摩擦減少物質と組合せて、比較的硬い微粉碎された非汚染性研磨物質を使用でき、すぐれた成功が得られることがわかった。

ある作用理論に限定する意図はないが、上記型の摩擦減少物質を、単独の現像剤添加剤として使うときは、像形成表面上に一層容易に潤滑膜を形成し、トナー膜を本質的に排除する。この膜は残存トナー物質を一層効果的に除去するばかりでなく、残存現像剤の除去に使われる清浄剤メンバーの寿命の効率を増す。しかし使用中、摩擦減少物質は、コピーの品位を徐々に劣化させる程度まで

蓄積する。現像剤組成物中に、少量の微粉碎された非汚染性の温和な研磨物質を含めることによつて、清浄装置が像形成表面の少なくとも一部分を横切つて現像剤混合物をめぐり力で、像形成表面から残存現像剤を除去するとき、上記研磨物質はその研磨作用によつて摩擦減少物質の蓄積を制御する。添加剤のこの組合せは、摩擦減少物質がその機能を果たすことを可能にし、一方研磨物質は潤滑剤の過度の妨害層の蓄積を防ぐ。更に、荷電手段例えば担体粒子とトナー物質との間の適当な摩擦電気の差が少なくとも安定化される。上記研磨物質が荷電手段上にトナーの無効性の蓄積を防ぐからである。

意図されている研摩物質は、コロイド状シリカ、表面変性珪有機性シリカ、ケイ酸アルミニウム、表面処理したケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、またはチタン酸ストロンチウム、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  など、およびその混合物を含む。

特に好ましい物質は、疎水特性を与えるため表面変性したものである。例えば、ケイ素原子に結合した炭化水素基と加水分解性基とを有する少くとも1種の有機ケイ素化合物と、新しく調製したコロイド状シリカとを反応させることによつて、疎水性シリカをつくる。1方法では、反応試薬と水蒸気とを、約400℃に加熱した流動床反応器に平行流で空気で導入する。有機ケイ素化合物は、 $\text{SiO}_2$  粒子表面上のシラノール基と反応し、有機ケイ素化合物のケイ素原子と $\text{SiO}_2$  のケイ素原子間に、酸素原子を通して化学結合ができる。この変性シリカの製造に、有機ケイ素化合物のケイ素原子に直接結合している適当な炭化水素基または

置換炭化水素基を使用できる。この有機基は研摩物質に疎水特性を与え、変化する湿度条件下で現像剤物質の安定性を改良するものが好ましい。この有機基は飽和または不飽和の炭化水素基またはその誘導体からなることができる。飽和有機基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、クロロプロピル、クロロメチル基を含む。代表的有機ケイ素化合物の例は、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシランを含む。有機基の型は、現像剤の摩擦電気特性に影響を与えることができる。例えば、シリカで処理したアミノプロピルシランは反転型現像剤に使用できる。

研摩添加剤の粒度は、約1〜約500ミリミクロンのミクロン以下の範囲内に、好ましくは約10〜約100ミクロンの範囲内にあるべきである。

研摩型物質の比較硬さに関しては、この物質はトナー物質および摩擦減少物質の両者より硬くなければならない。記載の物質の大部分は、モース硬さスケール内に入る非常に硬い物質と考えるこ

とができるが、トナー物質および摩擦減少物質よりも硬い限り、モース硬さスケールのタルクよりも硬くない物質も使用できる。タルクより軟かい物質はシヨア、ジユロメーター浸透法によつて便利に分類され、この試験操作のA、B、C、Dスケールとどれかに入る。

エレクトロスタトグラフィー系の像形成および現像面に有害汚染物を導入しないか、または感作用を与えない限り、研摩添加剤の化学組成は重要ではない。更に、球形および不規則形添加剤が有効に働らくから、各研摩粒子の形状については特に制限はない。好ましい物質は、デグサ、インコボレーナツド、ニューヨーク、ニューヨークから入手できる疎水性シリカのエロシル(Aerosil) R 972、およびシエオルシア、カオリン、カンパニー、エリザベス、ニュージャーシーから入手できる疎水性ケイ酸アルミニウムのカオフアイル-2(Kaophile-2)である。

本発明の組成物は、すべての既知のエレクトロスタトグラフィー現像系に利用できる。これは、

磁気ブレン現像およびカスケード現像のように担体物質を使う系、および粉末現像、磁気ブレン現像、タツチダウン現像のように担体物質を使う必要のない系を含む。

カスケード現像に通じた被塗および不彼種の担体粒子は、当該技術でよく知られている。トナー粒子と接触させるとき、担体粒子がトナー粒子とは逆の極性をもつ電荷を獲得して、トナー粒子が担体粒子およびそのまわりにくつつく限り、担体粒子は適当な固体物質のどれでもよい。静電像のボロ複写が望まれるときは、トナー粒子が静電像とは反対の極性をもつ電荷を獲得するように、担体粒子を選ぶ。一方、静電像の反転複写が望まれるときは、トナー粒子が静電像と同じ極性をもつ電荷を獲得するように、担体を選ぶ。そこで、混合または相互に接触するとき、現像剤の他成分が摩擦電気系列で第1成分の下であるときは、上記第1成分が正に荷電し、また他の成分が摩擦電気系列で第1成分の上であるときは、上記第1成分が負に荷電するように、感電性トナーに関してはその



摩擦電気性によつて担体粒子用物質を選択する。摩擦電気効果によつて物質を適当に選択することによつて、混合するとき、感電性トナー粒子は担体粒子の表面に付着し被覆し、また担体粒子よりもトナーに対し一層引力を有する静電像保持表面の部分に付着するような電荷の極性である。代表的担体は、礫、フリント弾、塩化アルミニウムカリウム、ロッシェル塩、ニツゲル、塩素酸カリウム、粒状シリコン、粒状シリカ、メタクリル酸メチル、ガラスなどを含む。被覆してまたは被覆なしで担体を使用できる。上記のまたは他の代表的担体の多くは、米国特許第2,618,552号に記載されている。最終の被覆された粒子の径は約50〜約2000ミクロンが好ましい。このとき担体粒子は十分な密度と慣性を有し、カスケード現像工程中静電潜像への付着が避けられるからである。静電ドラムへの担体ビートの付着は、像転写およびドラム清浄工程中表面上に深いかき傷を形成するので望ましくない。また、大きな担体ビートがゼログブフィー像形成表面に付着すると

印刷の疎消が起る。磁気ブラシ現像では、約800ミクロン以下の平均粒度をもつ担体粒子が満足である。一般にいつて、カスケードおよび磁気ブラシ現像では、トナー約1重量部を担体約10〜約1000重量部と使うとき、満足な結果が得られる。

添加剤物質に対するトナー物質の広い相対割合については、機能的にいつて、像形成表面のサイクル使用中、像形成表面の区域の少なくとも20%に実質上均一に分布している付着析出物を形成するのに少なくとも十分な割合で、摩擦減少物質を存在させる必要がある。像形成区域の約100%が摩擦減少物質で被覆されるようになることが好ましい。トナー物質の重さ基準で摩擦減少物質約0.01〜約10重量%が上記の被覆度を達成することがわかつた。特に好ましい比は、トナーの重さ基準で摩擦減少物質約0.1〜約2.0重量%である。

機能的にいつて、防着膜ができるのを避けるためには、摩擦減少膜析出物の厚さをミクロン以下

の範囲に、すなわち10,000Å以下に保つのに十分な相対割合で、研磨物質を存在させねばならない。しかも、この割合は上記析出物を完全に除去し、またはその形成を防げるほど大であつてはならない。相対割合が非常に大きくて、膜が保持または形成されないと、温和な研磨物質が直接光受容体に作用し、長時間操作ではこれは系で使われる光受容体および清浄装置の寿命を短縮するのに寄与し得る。下限として、摩擦減少物質約5Åが像形成表面上にある限り、本発明の利点が発現される。残存摩擦減少膜の厚さを監視することによつて、当業者は二重添加剤の最適比を容易に決定できる。放射性トレーサーを摩擦減少物質中に使うことは、割合最適化の一つの有効な手段である。比較的長時間の操作も助けとなる。一般にいつてトナー物質の重さ基準で研磨物質約0.01〜約10重量%が、望む結果を達成することがわかつた。特に好ましい範囲は、約0.1〜約2重量%である。

本発明のトナー組成物は、ふつうの光伝導性表

面を含めて、適当な静電潜像保持表面上の静電潜像の現像に使用できる。よく知られた光伝導性物質は、ガラス質セレン、非光伝導性基質中に埋め込まれた有機または無機の光伝導体などを含む。光伝導性物質を記載している代表的特許は、ウルリツヒ(Ullrich)の米国特許第2,803,542号、ビクスバイ(Bixby)の米国特許第2,970,906号、ミドルトン(Middleton)の米国特許第3,121,006号、ミドルトンの米国特許第3,121,007号、コルレン(Corrigan)の米国特許第3,151,092号を含む。ウィーリツキ(Wielicki)の米国特許第2,986,521号には、微粉碎されたコロイド状シリカで被覆された感電性物質、すなわちトナーからなる静電印刷用の反転型現像剤粉末が記載されている。このトナー物質は、(1)シリカに対し正の摩擦電気関係をもつ必要があり、(2)シリカ被覆したトナーは像形成表面の負に荷電した区域から反脱されなければならない。シリカの唯一の明確に述べられている目的または効能は、現像剤粉末

の厚さを減らし、その目出流動特性を改良することである。

フランク M. パレルミチ (Frank M. Palermitti) の 1968 年 4 月 1 日提出の特許出願中の米国特許出願第 718,004 号には、静電現像剤に脂肪酸の疎水性金属塩の少割合を含めると、従来の技術のトナーおよび担体物質の使用に関連したある種の問題を克服すると記載されている。この問題のなかに、トナーがコピーの品位を妨害する希望しない析出物を形成する傾向、および担体およびある種のトナーの長時間の研磨作用がある。脂肪酸の金属塩はこれらの問題を克服するが、この金属塩の過度の蓄積も同様にコピーの品位の劣化をひき起こすことができることが認められた。

スナフエン F. ロイカ (Stephen F. Royka) らの米国特許第 3,552,850 号には、エレクトロスタトグラフィー像形成系で翼クリーナーを使うときは、乾燥潤滑剤を使うことが記載されている。しかし、この特許は乾燥潤滑剤の有害

例では、きれいなセロイドラムを使うことを理解すべきである。

1つの方法は、約4インチの総直径を有し、ハイル高さ約 $\frac{3}{8}$ インチ、繊維密度約54,000繊維/平方インチの15デニールポリプロピレンを有する円筒形ブラシを使う。このブラシを、約0.1インチの繊維の干渉を許すようにドラムに対して置き、約175回転/分で回転する。初期のコピー品位はすぐれているが、25,000回複写後、バックグラウンド黒化度は非常に高く、解像力は著しく落ち、連続図コピーまたは線コピーにおける像の盛りは劣っており、端の明確さは劣っている。ドラムを検査すると、表面上にわずかな摩擦のしるしがあり、トナーの著しい蓄積がある。

第2の方法は、W. P. グラフ、Jr. (Graff, Jr.) らの米国特許第3,186,838号に記載の型の清浄ウェブを使う。約18 psiの不織レーヨンウェブ接触圧、約1.5インチ/秒のウェブ-光受容体相対速度、約 $\frac{1}{8}$ インチのウェブ接触アーク距離を使う。複写工程を5000

特開 昭48-47345(10)

な蓄積の制御法を教えていない。

次の実施例は、本発明の現像剤成分の製法例を明確にし、記載し、比較し、これを現像および清浄工程で使う方法を記載している。ことわらない限り、部およびパーセントは重量で示す。対照例以外の実施例は、本発明の種々の好ましい具体例を示している。

#### 実施例 1

自動複写機のガラス質セロイドラムを、約800ボルトの正電圧にコロナ荷電し、光および影像に露出し、静電像を形成する。ついでセロイドラムを磁気ブラシ現像場所を通し回転さす。対照現像剤は、ポリステレン樹脂を含むトナー2部と、剛弾担体ビード約100部から成る。このトナー粒子は約12ミクロンの平均粒度をもち、担体ビードは約125ミクロンの平均粒度をもつ。現像場所で静電像を現像後、生成トナー像を転写場所で紙シートに転写する。転写場所を通過後セロイドラム上に残る残存トナー粒子を、3種の異なる方法で除去する。各々の場合、および次の実施

例後、コピーはかなり長い線コントラストを示し、ほとんどバックグラウンド析出がない。しかし、大きな連続図区域は洗い出された外観を有する。ドラム表面を顕微鏡でしらべると、トナー膜の著しい蓄積がわかった。

第3の方法は、残存トナーの除去に、ドクターブレード清浄方式を使う。約60度の角度を有する清浄端を形成するために1端を面取りしてある、ポリウレタンゴム状物質の長方形の $\frac{1}{16}$ インチ厚さのストリップを、ドラム軸に対し平行に置く。ブレードの面取りした端を、動くドラムに対しぬぐう姿勢よりも彫削する姿勢に保つ。ドラム表面に対し全ブレード端を押しつけるのに使う垂直力は、ぜんまい弾りで読み約3ポンドである。初期コピーはすべての点で良いコピー品位であるが、約2000回複写後、像品位は著しく劣り、高いバックグラウンド黒化度、劣った像の盛り、減少した解像力を示す。ドラムを検査し、トナーが像形成表面に著しく蓄積していることがわかった。

上記は、光受容体上に蓄積する傾向を本来有す

る代表的トナー物質を使うとき遭遇する問題を示す。この増加した蓄積が、疑いなくコピー品位の劣る主原因である。

#### 実施例 2

実施例 1 の現像操作をくり返すが、但し現像剤を次のように変形する。粒度分布 0.75~40 ミクロンを有するステアリン酸亜鉛約 0.1 部を、トナー 1 部のなかに徐々にくまめる。生成混合物をスゼグバリ (Szegvari) アトリターで約 10 分十分に屈練する。実施例 1 のように現像した像の転写後、実施例 1 のドクターブレードと方法を使うが、但し使うブレード力は 0.2 ポンドである。約 2000 回サイクル後、コピーは高風化度と高いバックグラウンド析出を特徴としてもつ。セレンドラム表面は、過度の膜蓄積をもつことが認められる。膜析出物はステアリン酸亜鉛か、またはこれとトナーの組合せ物である。

光受容体上のブレード力を約 3 ポンドに増すことによつて、コピー品位は 2000 回サイクルを通し良好に保たれた。

面に存在するセラノール基の約 75% は、流動床反応器で上記シランと反応する。この二酸化ケイ素粒子は、シランとの反応前に授面  $100 \text{ Å}^2$  あたり約 5 個のセラノール基をもつ。最終生成物を分析し、 $\text{SiO}_2$  99.8% で、残りは炭素、 $\text{Ca}$ 、重金屬、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_3$  であることがわかった。その粒度は約 10~30 ミリミクロンの間であり、表面積は約 90~150  $\text{m}^2/\text{g}$  である。

上記方法で測定した数物質の相対摩擦係数値は次の通りである。セレン 5.23、トナー 3.92、ステアリン酸亜鉛 0.67。このトナーは、A、B スケールで 100 以上のシヨア、シユロメーター硬さを有し、ステアリン酸亜鉛は A スケールで 66、B スケールで 5.2 である。上記の処理した二酸化ケイ素はモーススケールで約 5 の硬さを有する。実施例 1 のように現像した像の転写後、約 3 ポンドのブレード力を使い、実施例 1 のブレード洗浄法を使う。2000 回サイクル後、コピーは初期コピーと同一の法外に高い像品位を特徴と

上記実施例は、現像剤組成物中に代表的摩擦減少物質、すなわちステアリン酸亜鉛を使うことにより、洗浄中十分な力を供給する洗浄装置と組合さつて、有害な膜の蓄積が有効に制御されることを示している。

次の実施例は、膜形成潤滑剤と組合せて、比較的研摩性の物質を使うことによつて、膜の蓄積を更に有効に制御することにより、法外に高品位のコピーが得られることを示す。

#### 実施例 3

実施例 1 の現像操作をくり返すが、但し現像剤を次のように変形する。実施例 1 のトナーに、ステアリン酸亜鉛 0.25% を添加し、スゼグバリ・アトリターで 10 分屈練する。その後、処理したミクロン以下の二酸化ケイ素 1.0 重量% を添加し、更に 10 分屈練する。純四酸化ケイ素をガス相で酸水素炎で約 1100℃ で炎加水分解し、ついで加熱流動床反応器でジメチルシクロシランと反応させて、上記の処理した二酸化ケイ素粒子をつくる。新しくつくつた二酸化ケイ素粒子の表

面をセレンドラムを検査し、膜の蓄積は 500  $\text{Å}$  以下であることがわかった。

#### 実施例 4

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤は 10~20 ミクロンのステアリン酸カドミウム 0.25% と、200 ミリミクロンのカオファイル-2、商業上入手できる疎水性ケイ酸アルミニウム 1.0% からなる。このステアリン酸カドミウムの摩擦係数は 0.25 で、シヨア、シユロメーター硬さは A スケールで 78、B スケールで 66 である。2000 回サイクル後、この現像剤はすべての点で法外によい品位のコピーを生じる。光受容体上の膜の蓄積は 500  $\text{Å}$  を越えない。

#### 実施例 5

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤は 2~140 ミクロンのグリセリンモノステアレート 0.25% と、実施例 3 の処理した  $\text{SiO}_2$  1.0% とからなる。グリセリンモノステアレートの摩擦係数は 1.57 で、シヨア、シユロメーター硬さは A スケールで 67、B スケールで 31 であ

る。2000回サイクル後、この現像剤はすべての点ですぐれた品位のコピーを生じる。光受容体上の膜の蓄積は300 Åを超えない。

#### 実施例 6

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤はカルボワックス 4000、すなわち商業上入手できる分子重約 4000、粒度 2~14 ミクロンのポリエチレングリコール 4.0%と、エロシル R 972、6.0%とからなる。このエロシル R 972 は実施例 3 の処理したシリカに実質上同じである商業上入手できる物質である。このカルボワックス 4000 の摩擦係数は 1.63 で、シヨア、ジユロメーター硬さは A スケールで 95 である。転写場所を通過後センドラム上に残る残存現像剤物質を、回転円筒形ブラシ及び真空系で除く。2000回サイクル後、この現像剤はすぐれた品位のコピーを生じる。光受容体上の膜の蓄積は 700 Å を超えない。

#### 実施例 7

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤

ックス (E. I. ジュボン、ワイルミントン、デラウエアから入手できるナトラフルオルエチレンの低分子量のワックス状の両親水性ナロー) 0.25%と、エロシル R 972 1.0%とからなる。ビダックスは 2~100 ミクロンの粒度範囲を有し、摩擦係数はトナー物質よりも小さく、シヨアジユロメーター硬さは B スケールで 72 であり、融点 300 °C である。2000回サイクル後、この現像剤は実施例 3~8 に匹敵する品位のコピーを生じる。残存膜の蓄積は 300 Å を超えない。

#### 実施例 10

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤はテレフタル酸 0.25%と、エロシル R 972 1.0%とからなる。テレフタル酸は摩擦係数 0.40 を有し、シヨア、ジユロメーター硬さは B スケールで 96 である。この現像剤は、2000回サイクル後、実施例 3~8 に匹敵する品位のコピーを生じる。残存膜蓄積は 400 Å を超えない。

#### 実施例 11

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤

特開 昭48-47345(12)

はコレステロール 0.25%と、エロシル R 972、1.0%とからなる。このコレステロールは 5~140 ミクロンの粒度範囲を有し、摩擦係数 2.1 で、シヨア、ジユロメーター硬さは B スケールで 72 である。2000回サイクル後、すぐれた品位のコピーが得られた。光受容体上の膜の蓄積は 300 Å を超えない。

#### 実施例 8

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤は PCL-150 (分子重約 4000 をもつ商業上入手できるポリカプロラクトン) 0.25%と、エロシル R 972 1.0%とからなる。この PCL-150 は 2~140 ミクロンの粒度範囲と、2.0 の摩擦係数と、A スケールで 95 のシヨア、ジユロメーター硬さをもつ。2000回サイクル後、この現像剤はすべての点ですぐれた品位のコピーを生じる。光受容体上の膜の蓄積は 300 Å を超えない。

#### 実施例 9

実施例 3 をくり返すが、但し二重添加剤はビダ

はパークロルペンタシクロデカン 0.25%と二酸化チタン 1.0%とからなる。パークロルペンタシクロデカンは摩擦係数 1.0 を有し、シヨアジユロメーター硬さは B スケールで 87 である。この二酸化チタンは約 30 ミリミクロンの平均粒度をもつ。この現像剤は、2000回サイクル後、実施例 3~8 に匹敵する品位のコピーを生じる。残存膜蓄積は 300 Å を超えない。

#### 実施例 12

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤はステアリルアルコール 0.25%と三酸化アンチモン 1.0%とからなる。ステアリルアルコールは、トナーよりも小さな摩擦係数を有し、シヨアジユロメーター硬さはトナーよりも小さい。この三酸化アンチモン粉末は 100 ミリミクロンの平均粒度をもつ。この現像剤は、2000回サイクル後、実施例 3~8 に匹敵する品位のコピーを生じる。残存膜蓄積は 400 Å を超えない。

#### 実施例 13

実施例 3 の方法をくり返すが、但し二重添加剤

はステアリン酸亜鉛0.25%と、末処理のミクロン以下の二酸化ケイ素1.0%からなる。この二酸化ケイ素は実施例3と同じだが、親有機性にするための処理はしてない。平均温度約75°Fで、相対湿度約80%でプロセスを行なう。バックグラウンド黒化度、解像力、線コピーにおける像の張り、端の明確さは初期コピーでは良好である。しかし、約900回サイクル後、バックグラウンド黒化度は2倍以上になり、解像力は落ち、線コピーの像の張りは劣り、端の明確さは劣る。光受容体は鈍い湿った粘土状膜を有し、これはふつうの洗浄法では除去できない。

同一プロセスを、相対湿度30%で、約75°Fで行なうと、約2000回サイクル後もすぐれたコピーを生じる。光受容体表面に、粘土状膜は認められない。

実施例3の処理した二酸化ケイ素を、上記組成物において75°Fで約80%の高い相対湿度で使うと、像品位はすぐれて維持され、光受容体上にコロイド状シリカの析出は認められない。

実施例3の現像操作をくり返すが、但しステアリン酸亜鉛の代わりに、ステアリン酸銅0.25%を使う。ステアリン酸銅の摩擦係数はトナーよりも小さく、そのレオアジュロメーター値はトナーよりも小さい。2000回サイクル後も、この現像剤はすべての点で良い品位のコピーを生じる。光受容体上の膜の蓄積は300Åを超えない。

上記実施例では特別の物質と条件を述べてきたが、これらは単に本発明の例である。上で挙げた種々の他の適当なトナー成分、添加剤、着色剤、担体および現像技術を、上記実施例のものと置き換えて、類似の結果を得ることができる。本発明の像形成性または他の望ましい性質を改良し、増強し、臨力作用を与えるために、トナーまたは担体に他の物質を添加することもある。

本発明の他の変形は、当業者には明らかであり、これらの変形は本発明の範囲内に含まれる。

特開 昭48-47345(13)  
かさばつた高被面積の末処理シリカが乾燥剤として働かき、この添加剤によつて吸収された水が現像および洗浄工程のすべての面で有害作用をすると考えられる。比較的乾燥条件下では、これは認められない。

#### 実施例14

実施例2の方法をくり返すが、但し反転現像方式を使う。市販染料ルクソール・ファスト・ブルーとポリ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルの共重合体との混合物で被覆した250ミクロン幽弾粒子約100部を、ポリステレン65%とポリ- $\eta$ -ブチルメタクリレート35%とカーボンブラック10%からなるトナー1部と混ぜる。この反転現像剤は、トナー重量基準で $Al_2O_3$  1.0重量%も含む。 $Al_2O_3$ は30ミリミクロンの平均粒度をもつ。像形成表面の放電区域に、有効な現像が達成される。1000サイクル後、すべての点でコピーはすぐれている。像形成表面上の残存現像剤の蓄積は300Åを超えない。

#### 実施例15

5. 添附書類の目録
 

(1) 特許請求の範囲	1頁
(2) 図面	なし
(3) 最優先権主張書	なし
(4) 優先権主張書と訳文 (追つて補充する)	なし
(5) 特許出願の明細書	なし
(6) 特許出願の要約	なし
6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人
  - (1) 発明者
 

住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブスター エンバ  
イアー プールバード 1704

氏 名 マリアンヌ クストソ オニール
  - (2) 特許出願人
 

住 所 (住所) なし

氏 名 (名称) なし

代表者

国 籍
  - (3) 代理人
 

住 所 東京都千代田区九段三丁目3番1号 電話 (代) 211-8741

氏 名 (2977) 弁理士 伊 藤 堅 太 郎

岡 (6000) 弁理士 熊 倉 巖

岡 (6254) 弁理士 山 本 茂

# 優先権証明書

特開 昭48- 47345 (14)

差 出 書

昭和 47 年 6 月 16 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和 47 年 特 願 第 36405 号

## 2. 名 称

現像剤組成物

## 3. 出 版 人

ゼロックス コーポレーション

## 4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (代) 21-8741  
氏 名 (1468) 弁 理 士 中 松 潤 之 助  
外 8 名

## 5. 外国名および出願番号

西 暦	1971	年	10	月	12	日	米 国 特 願 第	188605	号
西 暦	年	月	日	日	月	日	日	日	日
西 暦	年	月	日	日	月	日	日	日	日
西 暦	年	月	日	日	月	日	日	日	日
西 暦	年	月	日	日	月	日	日	日	日

昭 5111. 8

手 続 補 正 書 51.4.28

昭和 年 月 日  
片 山 石 郎  
特 許 庁 長 官 兼 理 事 長  
特 許 庁

1. 事件の表示 昭和 47 年 特 許 願 第 36405 号

2. 名 称 現 像 剤 組 成 物

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

(名称) ゼロックス コーポレーション

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号(211) 8741

氏名 (6254) 弁理士 山 本

5. 補正命令の日付 自 発

6. ~~補正による特許請求の範囲の変更~~ (本補正により特許請求の範囲に記載された発明の数は合計「 / 」となりました。)

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄  
発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 47 年特許願第 36405 号(特開昭  
48-47345号 昭和 48 年 7 月 5 日  
発行公開特許公報 48-474 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2による補正があつたので  
下記の通り掲載する。

庁内整理番号

6543 46  
6670 46

日本分類

103 K/12  
116 D6

1. 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
  2. 明細書第 49 頁第 17 行の次に下記文を挿入する。
- 「次に本発明の実施の態様を示す。

- (1) 脂肪酸金属塩がステアリン酸塩鉛である特許請求の範囲記載の現像剤。
- (2) コロイド状シリカが、ケイ素-炭素結合によつて直接結合している 1~3 個の有機基を有するケイ素原子に、ケイ素-酸素-ケイ素結合を通して化学的に結合している表面ケイ素原子を有する二酸化ケイ素粒子である特許請求の範囲記載の現像剤。
- (3) 上記の金属塩がステアリン酸塩鉛であり、上記シリカがケイ素-炭素結合によつて直接結合している 1~3 個の有機基を有するケイ素原子に、ケイ素-酸素-ケイ素結合を通して化学的に結合している表面ケイ素原子を有する二酸化ケイ素粒子である特許請求の範囲記載の現像剤。

- (4) 上記金属塩を、上記トナー物質の重量基準で 0.01~約 10 重量% 存在させ、上記シリカを、上記トナー物質の重量基準で 0.01~約 10 重量% 存在させる特許請求の範囲記載の現像剤。
- (5) 上記金属塩を上記トナーの重量基準で 0.1~約 2 重量% 存在させ、上記シリカを上記トナー物質の重量基準で約 0.1~約 2 重量% 存在させる特許請求の範囲記載の現像剤。
- (6) シリカが約 10~約 100 ミリミクロンの平均粒度をもつ特許請求の範囲記載の現像剤。
- (7) トナー物質が約 30 ミクロン以下の平均粒度をもつ特許請求の範囲記載の現像剤。
- (8) トナー物質 / 重量部当り担体粒子 10~1000 重量部を含み、上記担体粒子が上記の微粉砕されたトナー物質よりもひとく大きい特許請求の範囲記載の現像剤。

昭 5111. 8 発行

剤。」

特許請求の範囲

- (1) (a) 微粉砕された感電性トナー物質と、(b) 上記トナー物質の重量基準で少割合の脂肪族の金属塩と、(c) 上記トナー物質の重量基準で少割合のミクロン以下の大きさのコロイド状シリカとを含む粒子からなることを特徴とするエレクトロスタトグラフィー現像剤。